



## METHOD OF DECOLORING WASTE WATER OF DYEING PROCESSING

٤-

Patent number: JP2002086138 Publication date: 2002-03-26 Inventor: NAKAGAWA KAZUSHIRO; IMOTO MASASHI; HORI KOJI Applicant: MIKI RIKEN KOGYO KK Cassification: MIKI RIKEN KOGYO KK Cassification: C22F3/14; C12N1/120; C12N1/14 - international: C02F3/34; C02F1/00; C02F3/10; C12N1/14 - international: JP20000285723 20000920 Priority number(s): JP20000285723 20000920	JP2( MAK MKK MIK MIK C02 (6): JP2(
:: 2003 NAK MIKI MIKI CO2 CO2 (s): JP20 (s): JP20 (s): JP20 (s): JP20 terrof he	:: 2003 NAK MIKI CO2 (6): JP2(
NAK MIKI MIKI CO2 (s): JP2( (s): JP2( (s): JP2( rto7 he	NAK MIKI CO2 ber: JP2(
erro erro	s): (s):
Cassification: international: CO2F3/34: CO2F1/00: CO2F3/10; C12N11/14 european: application number: JP20000285723 20000920 Priority number(s): JP20000285723 20000920 Priority number(s): JP20000285723 20000920 Priority number(s): JP20000285723 20000920 Report a data error here	(s):
(s): erro	s):
- european: Application number: JP220000285723 20000920 Prioitty number(s): JP20000285723 20000920 View INPADOC patent family View INPADOC patent family	european. typlication number: JP20000285723 20000920 Priofity number(s): JP20000285723 20000920
Priority number(s): JP20000285723 20000920 View INPADOC patent family Keport a data error here	чрискиот папиен. JF20000285723 20000920 riority number(s): JP20000285723 20000920
Priority number(s): JP20000285723 20000920 view INPADOc patent family teport a data error here	oriority number(s): JP20000285723 20000920
view INPADOC parent family teoport a data error here	,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,一下,
ceport a data error here	
「「「「「」」「「「」」」「「「」」」」「「「」」」」「「」」」「「」」」	

## BEST AVAILABLE COPY

http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=JP2002086188&F=82005/10/3 下午 03:46:45

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

## (11)特許出願公開番号 特開2002-86188

(P2002-86188A)

		······				(43)公	開日	平成14	年3月	26日(2002.3.26)
(51) Int.Cl.		識別記号		FI						テーマコード(参考)
C 0 2 F	3/34	CCR		C 0	2 F	3/34		cc	CRZ	48033
	1/00					1/00			F	48065
	3/10	ZAB				3/10		ZA	BZ	4 D O O 3
C 1 2 N	1/20			C 1	2 N	1/20			F	4D040
									D	
		審3	を崩求	未酧求	韶求 <sup>3</sup>	項の数 2	OL	(全	4 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	}	特顧2000-285723(P2000-2857	723)	(71)	出願人				<b>3</b> +	
(22)出顧日		平成12年9月20日(2000.9.20)		三木理研工業株式会社 和歌山県和歌山市栄谷13-1						
				(72)	発明者				- д	-
						和歌山	県和蜀	山市男	谷13の	01 三木理研工
						<b>菜株</b> :				· · · · ·
				(72)	発明者	井本	雅士			
						和歌山	県和副	化市山	谷130	01 三木理研工
						案株:	、会社			
				(72)	発明者	堀公	2			
						和歌山	県和副	化市内	谷130	01 三木理研工
						業株式	会社			
								•		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 染色加工廃水の脱色方法

(57)【要約】

【課題】新たな微生物固定化担体を用い、大型の設備を 必要とせず、運転コストの安いスラッジの少ない脱色方 法を提供する。

(解決手段)微生物固定化担体として、木炭を用いバチ ルス属に属する菌種の菌体OY1-2を固定化し染色加 工廃水を効率よくを脱色する。 【特許請求の範囲】

【請求項1】 木炭を微生物固定化担体として、バチル ス属に属する菌種の菌体Bacillus sp.0Y1-2(受託番号: 微工研菌寄第13118号)を固定化し、染色加工廃水 を脱色する方法。

1

【請求項2】 木炭がが竹炭、備長炭である請求項-1 記載の脱色方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明が属する技術分野】本発明は微生物固定化担体を 10 ト、電力コスト等経済的にも問題がある。 利用して、アゾ系染料を含有する染色廃水、精錬廃水等 よりなる染色加工廃水の脱色方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、着色液、特に繊維染色工業から排 出される染色加工廃水による環境汚染が問題となってい る。特に和歌山市で平成3年10月に制定された和歌山 市排出水の色等規制条例では排出口における排出口の着 色度は、80以下にすることが要求されている。一般 に、繊維染色工業の廃水は、精錬工程から、ポリビニル アルコール、ポリアクリル酸、澱粉等の糊剤、糊抜き 剤、界面活性剤等が排出され、染色工程からは、反応性 染料、分散染料、酸性染料等の染色廃水、染色助剤、洗 浄廃水等が排出され、仕上げ工程からは、油剤、熱硬化 性樹脂、熱可塑性樹脂等が排出される。これらの廃水 は、多くの場合著しく着色した濁った液体で、環境負荷 を表すCOD、BODが高い。又、これらの廃水の中で も染料は、低濃度でも着色度が高く、可溶性物質であ り、最も脱色処理が困難であるとされている。 【0003】従来より用いられている染色加工廃水にお

ける代表的な脱色処理方法は、一般的には、鉄、アルミ 30 ニウム等の金属塩が主成分の無機系凝集剤やポリアクリ ルアミド等の高分子凝集剤を通常よりも多量に添加し、 凝集沈段処理又は加圧浮上処理と活性汚泥処理を組み合 わせた処理が採用されている場合が多い。しかしなが ら、ポリアクリルアミド中に含まれるアクリルアミドモ ノマーに神経毒、発ガン性などの問題が指摘されてい る。また多量の凝集剤が必要となり、大量に生成するス ラッジや、余剰汚泥が排出されている。現状では大部分 脱水ケーキのまま埋め立て処分されたり、一部は焼却さ れている。これからはスラッジや余剰汚泥の処分費の高 40 腾や運転コストが更に高くなるので、埋め立てや焼却は 難しくなってくる。そのため、特開平6-343976 号公報には、無機凝集剤、ジシアンジアミド系カチオン 脱色剤及び高分子凝集剤を添加し経済的に脱色する方 法、特開平7-124569号公報には超微粒子の活性 炭と、カチオン系の高分子ボリマー脱色剤を併用し、経 済的に脱色する方法が記載されているが、生成するスラ ッジ処理の問題が残されている。

【0004】又他の脱色処理方法として、特開平6-2 54575号公報には、反応染料で染色した後の残液を 50 に固定化した場合は必要としない。この菌体はベンゼン

オゾン酸化し、次いで微生物処理する染色加工廃水の脱 色処理方法。特開平7-31990号公報にも、オゾン 酸化による着色排水の脱色処理法が記載されている。オ ゾン酸化の場合は、発ガン性化合物の生成に関与するこ とが知られている。その他活性炭吸着法、フェントン酸 化、電解酸化等の酸化処理方法がある。活性炭吸着法の 場合は、活性炭の消費量が膨大になり、更に使用後の活 性炭を再生することも多額の処理費用を要する。オゾン 酸化、フェントン酸化等の酸化処理の場合も薬品コス

【0005】一方微生物を用いた脱色方法は、一般に覆 和な条件で脱色反応が進み、二次公害が少なく、コスト においても有利と考えられ、新しい脱色方法が種々検討 されている。例えば、特公平4-11275号公報、特 公平4-11276号公報にはロードコツカス属に属 し、微生物凝集剤NOC-1生産能を有するする菌株を用 い、可溶性色素を脱色し凝集沈殿物を集め焼却処分する 方法、特開平6-277692号公報にはシュードモナ ス属に属する微生物が生産する凝集能物質で染色廃水を

脱色する方法、特開平7-8989号公報には微生物固 20 定化担体を用いた着色廃水の脱色方法及び装置、特開平 9-173051号公報には染料に対して高脱色活性を 有する新規な糸状菌株及びこれを用いた脱色方法、特開 平10-323185号公報には着色排水の脱色性能に 優れた脱色菌固定化担体が記載されているが、染色加工 廃水の脱色については実用化に至ってない。 [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと する課題は新たな微生物固定化担体を提供し、大型の設

備を必要とせず、薬剤コスト、運転コストが安く効率的 に微生物による染料の脱色方法を提供することにある。 すなわち、特許2086076に記載されているバチル ス属に属する菌種の菌体Bacillus sp.0Y1-2(受託番 号:微工研菌寄第13118号)を木炭に固定化するこ とにより、アゾ染料を含有する染色加工廃水を効率よく 脱色する方法を提供し、従来の凝集沈段処理や加圧浮上 処理と活性汚泥処理を組み合わせた処理方法で大量に生 成するスラッジの量を大幅に低減する事にある。 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明は微生物固定化担 体として、木炭を用いバチルス属に属する菌種の菌体Ba cillus sp.0Y1-2を固定化し染色加工廃水を脱色させる ことを特徴とする脱色方法である。菌体Bacillus sp.OY 1-2はアゾ系染料を生分解する。この微生物が産生する アゾ染料を分解する酵素は、菌体内で作られる。酵素が アゾ染料を生分解する反応は、発色団であるアゾ基を分 解還元して、アミン化合物に変換する。反応において補 酵素NADH又はNADPHが必要であるが、Bacillus sp.0Y1-2は菌体内に存在するので、微生物固定化担体

アゾ系、ナフタレンアゾ系及び複素環アゾ系染料等の全 てに効果がある事が知られている。またアゾ系染料は、 反応染料、直接染料、酸性染料、分散染料等の種類にか かわらず、全てのアゾ染料に効果がある。

3

【0008】 微生物固定化担体にはポリエチレン、ポリ プロピレン、ポリビニアルコール系等の合成樹脂や多孔 質のアンスラサイトやセラミックス等の無機系物質があ るが、これらと木炭の違いは、木炭は多孔体で、数ミク ロン~数百ミクロンに至る各種の孔の集合体で、この孔 はハニカム構造体で10~40ミクロンの孔があり、又 この孔の中にも無数の細かい孔があり、合成樹脂や無機 系物質の微生物固定化担体に比べ微生物が棲みつきやす く、炭は微生物の椿み家に適している。また、内部表面 積が200~300m2と大きいので、微生物がつく と、広い微生物膜ができやすく、また酸素も多く含まれ 微生物の生育に適している。本発明の木炭はどのような 種類の木炭でもよく、炭の種類は、焼く温度によって黒 炭、白炭に分けられ、原炭材によっても分けられ、広葉 樹にはウバメガシ、カシ、ナラ、クヌギ、クリ等があ り、針葉樹では、カラマツ、スギ、ヒノキ等、外国産の ユーカリ、マングローブ、サザンカ、オリーブ、アカシ ア等が知られ、また焼く炉によっても、乾留炭、流動炭 化炭等といわれ、炭の硬さによっても、軟質炭、硬質炭 に分類される。又ミカン廃木、ゴム廃木、ブドウヅル廃 木、樹皮、もみがら、梅の実、住宅解体材等の廃材を炭 化した炭もある。特に入手のしやすさ、価格、品質の安 定を考えると竹炭、備長炭が望ましい。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明は微生物固定化担体とし て、木炭を使用しバチルス属に属する菌種の菌Bacillus sp.0Y1-2を固定化した生物脱色方法である。2~30 mmの大きさに粉砕した木炭を円筒形容器に充填し、弱 酸性にpH調整した染色加工廃水または染色加工廃水と 精練廃水の混合液を木炭のアルカリ性が中和されるまで 循環させる。次に本菌株の胞子をpH調整した染色加工 廃水に直接添加、あるいはあらかじめ培養した菌体水溶 液を染色加工廃水に添加し、菌を添加した染色加工廃水 を木炭担体に菌が固定化するまで循環させる。固定化し た菌体を確認し、次にpH調整した染色加工廃水、また 40 は染色加工廃水と精錬廃水の混合液を円筒形容器下部よ り注水し、上部より排出される液の着色度を測定する。 【0010】本発明の木炭の粒径は2~30mmが好ま しく特に好ましい粒径は2~5mmである。処理温度は 20~50℃が好ましい。50℃を超えるとバチルス属 に属する菌種の菌体Bacillus sp.0Y1-2は胞子の形状に なる。 pHは5~8が好ましく、本菌の生育は好気条件 で生育し嫌気性条件でも生育する。しかし好気条件では 脱色せず、完全な嫌気条件では脱色速度が遅くなり、適

上、外側が好気条件になり内側が嫌気条件の状態になる ので本菌での脱色条件にてきしている。脱色は染色加工 廃水単独でも効果はあるが、染色加工廃水と精錬廃水を 混合し、処理するほうが更に効果的である。固定化した 菌が安定化するには100~200時間が必要である。 又、後工程に活性汚泥処理を組み合わせることにより、 脱色はより効果的に行われる。

Δ

[0011]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明 はことごとく外部に通じている。木炭の内部断面の形状 10 する。ただし、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限 定されるものではない。

> (実施例1)容量500mlの円筒形容器に2~5mmに粉 砕した竹炭100gを充填し、染色加工廃水を10%の 硫酸水溶液でpH=6に調整し通水速度2ml/分で円筒 容器中に通水した。 流出液の p Hが7以下になったのを 確認した。次に3%に溶解したニッスイ乾燥ブイヨン (日水製薬社製)20gに菌体Bacillus sp.0Y1-2株の 胞子(1×10<sup>8</sup>個/g)を0.1g接種し、37℃で 24時間振蕩培養し、pH=7に調整した染色加工廃水

20 1000mlで希釈し、竹炭の入った円筒形容器の下部か らポンプにて注入し上部より排出し、菌体液を48時間 循環させた。菌体が竹炭担体に固定化したのを電子顕微 鏡にて確認した。このとき、循環水を曝気した。 【0012】次に染色加工廃水を硫酸でpH=7に調整 し、滞留時間2時間で通水し着色度を測定した。この 時、曝気は菌固定化の時と同様に行った。着色度の測定 は、和歌山市排出水の色等規制条例施工規則第8条別表 第2記載の希釈法による。原水の着色度860、通水4 0時間後の着色度は250、100時間後の着色度は1 30 20であった。通水開始100時間後の菌数を測定する

と、一般細菌は1.9×107個、Bacillus sp.0Y1-2 菌は6.5×106個(34.2%)であった。 【0013】(実施例2)実施例-1と同様にして、染 色加工廃水の滞留時間を4時間にして通水した。原水の 著色度は860、通水40時間後の着色度は180、1 00時間後の着色度は60であった。 (実施例3)実施例-1の竹炭を備長炭に替えた以外は 実施例-1と同様に行った。原水着色度860、通水4 0時間後の着色度は200、100時間後の着色度は1

40であった、通水100時間経過後の菌数を測定する と、一般細菌は2.1×107個、Bacillus sp.0Y1-2菌 は5、0×106個(23.8%)であった。 【0014】(実施例4)実施例-1と同様に竹炭に菌 を固定化し、染色加工廃水100部に精練廃水10部を 混合し、pH=7に調整し滞留時間を2時間で通水し た。原水着色度880、通水40時間後の着色度は18 0、通水100時間後の着色度は100、通水200時 間後の着色度は70であった。

(実施例5)容量500m1の円筒形容器に2~5mに 度に曝気する方法が望ましい。木炭は多孔体のため構造 50 粉砕した竹炭100gを充填し、pH=6に調整した染

(4)

色加工廃水と精練廃水(10/1)の混合液を通水し流 出液のpHが7以下になったのを確認し、1.8×10 <sup>10</sup>個/gの菌体Bacillus sp.0Y1-2株の胞子0.3g を、pH=7に調整した染色加工廃水と精練廃水(10 /1)の混合液1000m1に添加し、円筒容器中を2 4時間循環させ、菌を固定化した。次に染色加工廃水と 精練廃水の混合液を滞留時間2時間で通水し、脱色処理 をおこなった。この時、曝気は30分行い、2時間停止

4D040 DD03 DD14 DD31

5

特開2002-86188 6

するように設定した。原水筍色度は960、通水100 時間後の着色度は90、200時間後の着色度は60で あった。 [0015]

【発明の効果】 バチルス属に属する菌種の菌体Bacillus sp.0Y1-2を木炭に固定化することにより、薬剤コス ト、運転コストが安く、スラッジの少ない染色加工廃水 の脱色が可能となった。

フロントページの続き

۰.

(51)Int.Cl.7 C12N 11/14	識別記号	FI C12N 11/1	4	テーマコート'(参考)
	01 NA12 NB12 NB23 NB62 168 NC04 ND04 ND08 NE02 107 NF10			
	115X AC16 AC20 BC14 23 BC25 BC42 CA56			
4D003 AA	01 EA01 EA25			